

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-027773

(43)Date of publication of application : 18.02.1983

(51)Int.Cl.

C09K 5/06

B32B 27/32

(21)Application number : 56-125312

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.1981

(72)Inventor : HASHIMOTO FUKASHI  
ICHIHARA YOSHIJI

## (54) MOLDED ARTICLE OF POLYETHYLENE FOR HEAT RETENTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: A molded article of polyethylene for heat retention having improved heat exchange ability and heat retention ability, obtained by covering polyethylene with an organic silane modified polyethylene to give a compounded molded article, followed by crosslinking the covering layer of the compounded molded article.

CONSTITUTION: A molded article of polyethylene for heat retention with only its surface layer covered with a crosslinked polyethylene obtained by covering polyethylene with an organic silane modified polyethylene to give a compounded molded article, followed by crosslinking the covering layer (consisting of the organic silane modified polyethylene) of the compounded molded article. A high-density polyethylene is preferable as the polyethylene, and the organic silane modified polyethylene is a polyethylene obtained by copolymerizing or grafting an ethylenic unsaturated silane compound containing a hydrolyzable organic group (vinyltrimethoxysilane, etc.) onto polyethylene. The crosslinking of the covered layer is carried out sufficiently by allowing it to stand in a normal-temperature atmosphere, and when it is needed to be completed in a short time, it is preferably allowed to stand in a high-temperature constant temperature chamber.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭58—27773

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 5/06  
B 32 B 27/32

識別記号

庁内整理番号  
2104—4H  
6921—4F

⑰ 公開 昭和58年(1983)2月18日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 蓄熱用ポリエチレン成形体

⑲ 特 願 昭56—125312

⑳ 出 願 昭56(1981)8月12日

㉑ 発 明 者 橋本不可止

四日市市東邦町1番地三菱油化  
株式会社樹脂研究所内

㉒ 発 明 者 市原祥次

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13  
15番地三菱油化株式会社中央研  
究所内

㉓ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5  
番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 丹羽宏之

明 細 書

1. 発明の名称

蓄熱用ポリエチレン成形体

2. 特許請求の範囲

ポリエチレンを、有機シラン変性ポリエチレンで被覆して複合成形体を形成し、かつその複合成形体の有機シラン変性ポリエチレンから成る被覆層を架橋して成る蓄熱用ポリエチレン成形体。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、熱エネルギーを貯蔵し、取り出すための蓄熱用ポリエチレン成形体に関する。

さらに詳しくは、蓄熱用ポリエチレン成形体の融点を越える温度の熱媒体を接触循環させたときは、その熱媒体から熱を奪い、蓄熱用ポリエチレン成形体の融点未満の温度の熱媒体を接触循環させたときは、その熱媒体に熱を与えることのできる上記蓄熱用ポリエチレン成形体に関するものである。

従来のこの種の蓄熱用樹脂成形体としては、ポリエチレン成形体がよく知られている。この成形

体は、ポリエチレンの融解（結晶化）潜熱が20～50 cal/g/°もあるもので、熱エネルギーをこの融解潜熱として貯蔵し、結晶化潜熱として取り出すことができる。従つて、通常使用されている水、エチレングリコール等の流体に較べれば、はるかに高い蓄熱能力を備えていると言つてよい。

しかし、従来のポリエチレン成形体は、熱媒体により融点以上に加熱されて融解すると、元の形状を保ち得ず、成形体が相互に融着して比表面積が小さくなり、熱交換能力が低下するという問題がある。

この対策として、片状または粒状のポリエチレン成形体を放射線架橋したり、あるいはさらにニッケルおよびアルミナ粉末コートを行なう方法（化学工業日報、昭和55年11月4日）、架橋結合されたポリエチレン成形体を使用する方法（特開昭53—149877号公報）が提案されている。しかしながら、これらの架橋されたポリエチレン成形体は、表面層のみを薄く架橋することが困難であるため、その内部まで架橋されてしまつ

ている。このため、架橋しないポリエチレン成形体に較べ結晶化度が可成り低下し、従つて融解（結晶化）潜熱が低下している。その結果、蓄熱能力が低いという欠点をもっている。

この発明は、これらの問題点を解決することを目的としてなされたもので、表面層のみを架橋ポリエチレンで被覆した蓄熱用ポリエチレン成形体を提供するものである。

すなわち、この発明による蓄熱用ポリエチレン成形体は、ポリエチレンを有機シラン変性ポリエチレンで被覆して複合成形体を造り、かつその複合成形体の上記有機シラン変性ポリエチレンから成る被覆層を架橋して形成したところに特徴がある。

ここで、上記ポリエチレンは、その潜熱を利用することを目的とするものであるから、特に結晶性の高いポリエチレン、所謂高密度ポリエチレンが好ましい。

上記有機シラン変性ポリエチレンは、加水分解可能な有機基をもつエチレン性不飽和シラン化合物

押し出すことにより得られる。前記ラジカル発生剤としてはジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物が好適である。

有機シラン変性ポリエチレンのシラン化合物含量は0.001～5重量%で、好ましいもので0.05～2重量%の範囲にある。

また、前記シラノール縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、酢酸第1錫、無機酸、脂肪酸のごとき酸類、エチルアミン、ジブチルアミン等の塩基類等の各種がある。このシラノール縮合触媒は未変性のポリエチレンとのマスターバッチとして前記有機シラン変性ポリエチレンに予め配合して用いるのが好ましいが、必要に応じ成形体表面に触媒溶液を塗布する方法を用いることも可能である。触媒使用量は有機シラン変性ポリエチレンとの合計量に占める割合として0.0001～5重量%、好ましくは0.01～1重量%である。

上記複合成形体を造る方法としては、例えば共

物を共重合化またはグラフト化したポリエチレンで、シラノール縮合触媒の存在下で水分との接触により架橋し得るポリエチレンである。加水分解可能な有機基をもつエチレン性不飽和シラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等がある。

また、共重合化する方法としては、例えば米国特許第3225018号に開示されているごとく、エチレンとの高圧ラジカル共重合による方法がある。このとき、エチレン以外の酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル等の第3、第4のモノマーを共重合化してもよい。

グラフト化する方法としては、特公昭48-4711号に示されている方法等がある。代表的なグラフト共重合体は、ポリエチレン、好ましくは高密度ポリエチレン100重量部と加水分解可能な有機基をもつエチレン性不飽和シラン化合物1.0～4.0重量部とラジカル発生剤0.02～1重量部とを押し出機に供給し、180℃～240℃、好ましくは200℃～220℃のシリンダー温度で

押し出し法を採用することができる。この共押し出し法は、少なくとも2台の押し出機を用いて一方から内層用の高結晶性ポリエチレンを、他方から被覆層用の有機シラン変性ポリエチレンを押し出して、複層用ダイスで複層する方法である。なお、有機シラン変性ポリエチレンには、通常使用されるシラノール縮合触媒を添加してもよい。

複層して得られた複合成形体は、ダイス出口から冷却固化されるまでの間に引取り方向に溶融状態で延伸をかける方が望ましい。

複合成形体を構成するポリエチレンと有機シラン変性ポリエチレンの各層の厚さは、特に規定しないが、複合成形体の使用目的からいつて、融解潜熱の大きいポリエチレン部をより厚く、有機シラン変性ポリエチレン部をより薄くするのが好ましい。具体的には、ポリエチレン部の厚さAと有機シラン変性ポリエチレンの厚さBとの比は、 $A:B=4:1\sim10.000:1$ が目安となる。

また、複合成形体の形状、寸法は、熱交換の容易さの要請から比表面積の大きい方が好ましい。

従つて、具体的には、厚さ20μから1cm程度のシート状複合成形体、およびこれらを切断して得られる角棒状、または角粒状複合成形体が好ましい。蓄熱層への充填のし易さからは、厚さ数mmのシート状、厚さ、幅とも数mmから3cm程度の角棒状、または一辺数mmの角粒状の複合成形体が特に望ましい。また、成形法によつては、径が10μから3cm程度の糸状、乃至円柱状複合成形体、またはこれを切断した粒状複合成形体でもよい。

有機シラン変性ポリエチレンから成る被覆層の架橋は、常温雰囲気中に放置して置くだけで充分に進行するが、短時間のうちに架橋する場合は、高温の恒温室内に放置するのが好ましい。また要すれば、高温高温の室内に放置してもよい。放置する恒温室内の温度は、融点以下、好ましくは樹脂の軟化温度以下が成形品の収縮を避ける意味で望ましい。従つて、架橋温度は常温〜200℃で、通常は常温〜100℃の範囲であり、また架橋時間は10秒〜1週間、通常は1分〜1日の範囲である。

被覆層を架橋させて、この発明のポリエチレン成形体を得た。

次いで、断熱材で保温した内径50mm、長さ200mmのアルミニウム製円筒容器に、上記ポリエチレン成形体を詰めて密封し、上下両面に設けた穴に内径8mmの銅パイプを接続し、この銅パイプを循環ポンプを備えた恒温槽に接続した。そして、熱媒体として加熱したエチレングリコールを、循環ポンプで上記円筒容器内に送つて循環させた。熱媒体の温度160℃を30分と80℃30分を1サイクルとし、1、2、5の各サイクル後、ポリエチレン成形体を取り出して、その形状変化を次の判定基準により評価した。

- ① 全く融着なく、形状変化なし……………◎
- ② 部分的に融着しているが、形状にさしたる変化なし……………○
- ③ 全体的に融着し、形状に著しい変化あり……………×

その評価結果を表1に示す。

また、そのときの、融解・結晶化温度および密

被覆層のゲル分率は50%以上が必要であり、好ましくは60%以上、さらに好ましくは65%以上である。

以下に、この発明の実施例を比較例と共に示し、この発明によるポリエチレン成形体が、熱交換能力と蓄熱能力の両能力において、優れていることを明らかにする。

#### 〔実施例1〕

高密度ポリエチレン（三菱油化樹脂ユカロンHDBX70（商品名）MFR0.07、密度0.956）を押出機Iにて溶融させ、有機シラングラフトポリエチレン（三菱油化樹脂リンクロン700A（商品名）MFR0.7）を押出機IIにて溶融させ、2層用ストランドダイスより径4mmの棒状の複合成形体を押し出して水槽に導き冷却固化させ、約3mmの長さで切断して粒状複合成形体を得た。切断した粒状複合成形体は、内層が径4mmの高密度ポリエチレン、被覆層が15〜25μの有機シラングラフトポリエチレンである。この粒状複合成形体を40℃80%RHの室内に1日放置し、

熱は、Perkin Elmer社製DSC II型を用い、昇降温速度10℃/分、測定レンジ10、チート速度20mm/分の条件において、融解ピーク温度 $T_m$ 、結晶化ピーク温度 $T_o$ 、融解・結晶化潜熱 $\Delta H$ を測定した。温度補正は、In, B1, Sn, PbおよびGaを用い「熱測定」3, 83（1976）等に記載の方法によつて行なつた。

その測定結果を表1に示す。

#### 〔実施例2〕

実施例1における架橋前の複合成形体を、沸騰水中で1時間架橋処理を行なつた。得られたポリエチレン成形体について、実施例1と同じ方法で実験し、その結果を同じ方法で評価、測定した。

その評価、測定結果を表1に示す。

#### 〔比較例1〕

市販の高密度ポリエチレン（三菱油化樹脂ユカロンHDBX70）のペレットについて、実施例1と同じ方法で実験し、その結果を同じ方法で評価、測定した。

その評価、測定結果を表1に示す。

## (比較例2)(比較例3)

市販の高密度ポリエチレン(ユカロンH.D. B X 70)に照射線量 $1.5 \times 10^5$  Rの $\gamma$ 線を照射して架橋した架橋ポリエチレン(比較例2)と、照射線量 $2.0 \times 10^5$  Rの $\gamma$ 線を照射して架橋した架橋ポリエチレン(比較例3)とについて、実施例1と同じ方法で実験し、その結果を同じ方法で評価、測定した。

その評価、測定の結果を表1に示す。

表 1

	試料の サイクル (サイクル)	融解ピーク 温度 $T_m$ (°C)	結晶化ピーク 温度 $T_c$ (°C)	融解熱 $\Delta H_f$ (Cal/g)	結晶化熱 $\Delta H_c$ (Cal/g)	形状変化
実施例 1	1	139.0	113.2	412	507	○
	2	137.5	113.5	503	511	○
	5	137.5	113.5	504	510	○
実施例 2	1	139.1	113.2	405	505	◎
	2	137.5	113.3	497	509	◎
	5	137.5	113.5	497	509	◎
比較例 1	1	139.2	113.1	413	508	×
比較例 2	1	136.0	114.2	393	485	×
比較例 3	1	134.2	105.6	325	345	○
	2	130.7	103.2	293	325	○
	5	130.5	103.4	294	325	○